

Japanese Patent Laid-Open S55-121294

Laid-Open : September 18, 1980

Application No. : S54-28485

Filed : March 12, 1979

Title : CERAMIC HEATING ELEMENT AND MATERIAL THEREOF

Inventors : Akiyo KASUGAI, et al.

Applicant : NGK Spark Plug Co., Ltd.

A metalized paste substantially comprising tungsten and/or molybdenum or a compound thereof, and iron and cobalt and/or nickel and/or a compound thereof, characterized in that the elemental ratio of tungsten and/or molybdenum is 99.9-90 parts by weight and the elemental ratio of iron and cobalt and/or nickel is 0.1-10 parts by weight.

【物件名】

特開昭55-121294号公報

【添付書類】

5  324

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-121294

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 05 B 3/14  
C 04 B 41/14  
C 23 C 17/00

識別記号

庁内整理番号  
7708-3K  
6625-4G  
7141-4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月18日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ セラミック発熱体及び材料

⑯ 発明者 村手重則

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑰ 特 願 昭54-28485

⑱ 出 願 昭54(1979)3月12日

⑲ 発明者 春日井明世

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

㉑ 代理人 弁理士 加藤朝道

1. 発明の名称  
セラミック発熱体及び材料

2. 特許請求の範囲

- 1) タングステン及び/またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び/またはニッケル及び/またはその化合物から本質上成り、その元素組成比がタングステン及び/またはモリブデン 99.9~90重量部、鉄、コバルト及び/またはニッケル 0.1~10重量部であることを特徴とするメタライズペースト。
- 2) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメタライズペースト。
- 3) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であり、その含有量が酸化物として10重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメタライズペースト。

- 4) タングステン及び/またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び/またはニッケル及び/またはその化合物から本質上成り、その元素組成比がタングステン及び/またはモリブデン 99.9~90重量部、鉄、コバルト及び/またはニッケル 0.1~10重量部であるメタライズペーストをアルミナ純度95~98重量部のセラミック下地体面または下地層間に塗布形成し焼成して成るセラミック発熱体。
- 5) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のメタライズペースト。
- 6) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物が、これらの金属の酸化物であり、その前記メタライズペースト中の含有量が10重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のセラミック発熱体。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセラミック発熱体に関し、その昇温曲線の制御可能なものに関する。

従来のタンタルステンまたはモリブデンのみによるメタライズペーストを用いたセラミック発熱体は、タンタルステンまたはモリブデン固有の温度係数に支配され昇温曲線を自由に定めることはできなかつた。近時、各種の昇温曲線をもつた電熱炉、乾燥機、電熱炉等が要求されており、これらの目的に対して、昇温曲線を自由に調整したセラミック発熱体が必要とされており、本発明は従来のかかる欠点を除去し、昇温曲線の制御可能なセラミック発熱体及び材料（メタライズペースト）を提供することを目的とする。即ち本発明のセラミック発熱体材料（メタライズペースト）は、タンタルステン及び／またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び／またはニッケル及び／またはその化合物から成り、その元素組成比がタンタルステン及び／またはモリブデン99.9～90重量部、鉄、コバルト及び／またはニッケル0.1～10重量部

(3)

はこれら化合物及び金属の混合物として用いることができる。

これらの金属成分の元素組成比はタンタルステン及び／またはモリブデン99.9～90、好ましくは99.9～95重量部、鉄、コバルト及び／またはニッケルが0.1～10、好ましくは0.1～5重量部である。Fe、Co、及び／またはNiは0.1以下では充分な効果が期待できず、10以上ではセラミック下地への拡散が大となつてメタライズと下地との接合率が不適当化する。なお、Fe、Co及び／またはNiの化合物、タンタルステン及び／またはモリブデンの化合物を用いた場合にも上記元素組成比による、Fe、Co及び／またはNiの化合物として添加物を用いるときは、添加物含有量はメタライズペーストの10重量部以下とする。

本発明において、タンタルステンにFe、Co、Niを添加することによつて温度係数の制御が自由に行き得る理由としては、次の通り推察される。即ち、セラミック発熱体の製造工程において、

(4)

特開55-121294(2)

であることを特徴とする。

また、本発明によるセラミック発熱体は、上記メタライズペーストをアルミナ焼成 85～96重量部のセラミック下地表面または層間に塗布形成して成ることを特徴とする。

以下本発明について詳述する。

発熱体の昇温曲線を自由に制御するために本発明においては、タンタルステン及び／またはモリブデンまたはその化合物をベースとし、鉄、コバルト及び／またはニッケルまたはその化合物を含有せしめることにより、発熱体の温度係数を制御する。温度係数とは式(1)、 $\alpha = 100 \times \frac{1}{T} \times \frac{dT}{dt}$  で与えられ、ここに  $T = 1000$  での抵抗値、 $\Delta T = 10$  での抵抗値である。タンタルステン又はモリブデンの化合物としては、例えば三酸化タンタル (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、三酸化モリブデン (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いることができる。鉄、コバルト、ニッケルは各自単独にまたは、混合物として、或いはその酸化物、塩化物、硫酸化合物、好ましくは酸化物、塩化物として、及び／また

(5)

セラミック下地、メタライズペーストの構成要素が加温昇温係であり、そのため金属Fe、Co、Niが一部酸化され、セラミック中のアルミナ、シリカと相互拡散を起し、生成物としてガラス質をタンタルステンまたはモリブデン層内に形成する。このガラス質が、その理由は詳しくは説明ではないが、温度係数の減少効果を有していると考えられる。

図1図に示す如く、Feの含有量増大と共に温度係数は一定の割合の下に減少して行く。この事実から、本発明において、温度係数の正確な制御が可能であり、また、ガラス質の増大が温度係数の減少に寄与することも推察される。この温度係数の制御により、本発明のメタライズペーストを用いた発熱体の昇温曲線の制御が実現される。

本発明は、さらに図上のメタライズペーストを用い制御された昇温曲線を有するセラミック発熱体を提供する。前記メタライズペーストは、セラミック下地または層間に塗布、スクリーン

(6)

印刷その由公知の方法(以上を総称して「塗布」と称する)で無機低粘度パターンを形成し、所定雰囲気下において焼成して、塗膜を得る。このセラミック下地としては、アルミナ含有量45-96重量%、好ましくは84-95%のセラミック下地を用いる。アルミナ含有量94%を越え、ノボライズと下地の間の密着強度が強く、塗膜の寿命に問題がある。アルミナ85%未満では、セラミック下地中のガラス成分が多くなり、ノボライズベースとの温度係数のバラツキが多くなるため、温度係数の制御が困難化し、またノボライズとの適合にも問題がある。

このセラミック下地を、例えば上記組成のアルミナシートとして形成し、ノボライズベースを塗布しベース乾燥後、別のアルミナシートで被覆し、次いで約1500℃の焼成性雰囲気中で焼成することにより、セラミック塗膜体をうるることができる。

セラミック下地はアルミナを主成分としているが、その由の成分は、通常の塗膜体用セラミ

(7)

により焼成下地を用いることも当然本発明に属する。

以下に本発明の実施例を記載する。

#### 実施例1

重量比でアルミナ92%、シリカ6%、マグネシア1%、カルシア1%の下地シート原料粉末をボールミルで湿式粉砕した後脱水乾燥した。この粉末にメタクリル酸イソブチルエステル5%、エタノール5%、ジブチルアクリレート0.5%を加えさらにトリクロロエチレン及びエーテルノールを添加してボールミルで混合しスラリーとした。このスラリーを減圧装置上に塗布し出して厚さ1mmのグリーンシートを得た。他方、表1に示す通りの配合比でFe、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn、Cuを所定比、タンダスチン及びノボライズを所定比に混合し、ボールミルで混合粉砕し乾燥、粉砕後325メッシュ以下の粉末を得、これに粉砕として重量比でブチルカーボネート(15%)、エタノール5%、ジブチルアクリレート0.5%を加えてノボライズベースを得た。

(8)

H0055-121294(3)

ック下地に含有される公知のもの、例えば、シリカ、マグネシア、カルシア等を含有することができる。本発明の実施例においては、表1及び表2に示すアルミナシート中の成分はシリカ、マグネシア、カルシア、モリブデン、クロム等である。

また、本発明のセラミック下地を用いることのできる公知物質としてはムライト、フェルシタライト、酸化タングステン、酸化アルミニウム、ペリットと称されるものがある。このアルミナシートは一般にアルミナにマグネシア、シリカ等の酸化物を添加した原料粉末に有機バインダーを添加してドクターブレード法、押出成形法その他の公知の方法によりシート化してグリーンテープとして得る。

このようにして得たグリーンテープは以下所述の如くセラミック下地の一例として用いられる。なお、本発明の好ましい実施態様としてはセラミック下地は、グリーンテープ(即ち、焼成前のセラミック原料粉末成膜体)であるが、場合

(9)

このノボライズベースを前記アルミナシート下地に塗布し厚さ15mm×幅0.5mm×長さ0.7mの低粘度パターンを形成し、他のアルミナシートをその上にサンドイッチ状に被覆し、この被覆シートを焼成性雰囲気中で100℃/hrで昇温し1500℃2時間保持して焼成した。その焼成されたセラミック塗膜体の低粘度部分を0℃、100℃において測定し、温度係数を前式(得よう)求めて計算し、その結果を表1及び表2に示す。また、Feについて、その添加量と温度係数との間の関係をグラフとして表1に示す。

#### 実施例2

アルミナ組成82-97%となるように下記組成の原料を混合実施例1の粉砕粉を添加して表2に示す通りの組成のグリーンシートを得た。

15

特開 55-121294(4)

(重量%)

|   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mo |
|---|--------------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|----|
| ① | 99                             | 0.5              | 0.25 | 0.25 | —                              | —  |
| ② | 97                             | 2                | 0.5  | 0.5  | —                              | —  |
| ③ | 96                             | 3                | 0.5  | 0.5  | —                              | —  |
| ④ | 92                             | 4                | 1    | 1    | —                              | —  |
| ⑤ | 85                             | 4                | 1    | 3    | 4                              | 1  |
| ⑥ | 62                             | 6                | 1.5  | 3.5  | 4                              | 1  |

他方、ナタライズペーストとしてタングステ  
ン99重量%、炭素3重量%のものを調製し、上記  
グリーンシートに、以下表施例1と同様にして  
セラミック発色体を得た。各試料について表施  
例1の如く測定・計算しその結果を表2に示す。

表-1

| 試料<br>No. | タングステン<br>ナタライズペ<br>ースト中の全<br>炭素(化合物)<br>重量% | 抵抗値(Ω) |       | 温度係数<br>α(1/°C) | 備考                        | 試料<br>No. | タングステン<br>ナタライズペ<br>ースト中の全<br>炭素(化合物)<br>重量% | 抵抗値(Ω) |       | 温度係数<br>α(1/°C) | 備考 |
|-----------|--|--------|-------|-----------------|---------------------------|-----------|--|--------|-------|-----------------|----|
|           |  | 0      | 100°C |                 |                           |           |  | 0      | 100°C |                 |    |
| 1         | Fe=0   | 18.2   | 27.3  | 5.84            | 従来品                       | 25        | Fe=0-1                                       | 14.0   | 20.3  | 4.44            |    |
| 2         |  | 18.5   | 27.4  | 5.84            |                           | 26        |  | 14.2   | 20.8  | 4.46            |    |
| 3         |  | 18.5   | 27.6  | 5.88            |                           | 27        |  | 14.4   | 24.0  | 4.43            |    |
| 4         | Fe=0.1                                       | 18.4   | 20.3  | 4.92            | 本発明範囲内                    | 28        | Fe=0.10                                      | 20.1   | 27.3  | 2.40            |    |
| 5         |  | 13.5   | 19.9  | 4.94            |                           | 29        |  | 29.7   | 34.9  | 2.42            |    |
| 6         |  | 13.4   | 20.0  | 4.93            |                           | 30        |  | 30.0   | 37.4  | 2.45            |    |
| 7         | Fe=1   | 18.9   | 27.2  | 4.59            |                           | 31        | Fe=1.0=1                                     | 19.8   | 24.5  | 3.95            |    |
| 8         |  | 18.1   | 24.1  | 4.42            |                           | 32        |  | 18.4   | 23.7  | 3.97            |    |
| 9         |  | 17.8   | 23.0  | 4.49            |                           | 33        |  | 19.4   | 27.8  | 3.92            |    |
| 10        | Fe=5   | 22.8   | 31.8  | 3.93            |                           | 34        | Fe=10  | 42.4   | 51.0  | 1.94            |    |
| 11        |  | 23.4   | 32.0  | 3.94            |                           | 35        |  | 42.3   | 50.4  | 1.94            |    |
| 12        |  | 23.4   | 32.0  | 3.94            |                           | 36        |  | 42.0   | 51.5  | 1.93            |    |
| 13        | Fe=6   | 30.1   | 39.7  | 3.19            |                           | 37        | Ni=1   | 31.9   | 35.0  | 3.80            |    |
| 14        |  | 29.7   | 39.2  | 3.20            |                           | 38        |  | 24.5   | 34.1  | 3.91            |    |
| 15        |  | 29.9   | 39.3  | 3.20            |                           | 39        |  | 24.2   | 33.3  | 3.83            |    |
| 16        | Fe=10  | 37.9   | 44.2  | 2.19            |                           | 40        | Fe=10  | 48.4   | 53.3  | 1.43            |    |
| 17        |  | 39.4   | 47.5  | 2.25            |                           | 41        |  | 49.0   | 54.4  | 1.80            |    |
| 18        |  | 38.5   | 47.0  | 2.20            |                           | 42        |  | 48.6   | 55.6  | 1.40            |    |
| 19        | Fe=15  | 32.7   | 38.0  | 1.00            | セラミックと<br>の取組みに同<br>様である。 | 43        | Co=1   | 23.8   | 22.8  | 2.95            |    |
| 20        |  | 51.9   | 57.4  | 1.04            |                           | 44        |  | 23.6   | 23.4  | 4.84            |    |
| 21        |  | 51.2   | 54.6  | 1.03            |                           | 45        |  | 23.2   | 22.8  | 4.11            |    |
| 22        | Fe=20  | 70.4   | 71.0  | 0.05            |                           | 46        | Co=10  | 43.7   | 33.3  | 1.45            |    |
| 23        |  | 69.9   | 70.5  | 0.04            |                           | 47        |  | 44.5   | 34.0  | 1.60            |    |
| 24        |  | 71.3   | 71.6  | 0.04            |                           | 48        |  | 44.5   | 33.9  | 1.58            |    |

H00055-121294(5)

表-2

| 試料<br>No | モリブデン<br>メタライズ<br>ペースト中<br>の全量(化<br>合物)wt% | 抵抗値(Ω) |      | 温度係数<br>α <sub>25℃</sub> | 備考 |
|----------|--|--------|------|--------------------------|----|
|          |  | 0      | 100℃ |                          |    |
| 49       |  | 14.5   | 22.1 | 5.59                     |    |
| 50       | 70.1                                       | 14.7   | 22.3 | 5.55                     |    |
| 51       |  | 14.5   | 21.9 | 5.45                     |    |
| 52       |  | 27.4   | 33.5 | 2.25                     |    |
| 53       | 70.6                                       | 26.0   | 34.1 | 2.18                     |    |
| 54       |  | 27.6   | 33.8 | 2.25                     |    |
| 55       |  | 22.5   | 30.7 | 5.44                     |    |
| 56       | 81.1                                       | 22.4   | 30.5 | 5.42                     |    |
| 57       |  | 22.1   | 30.2 | 5.47                     |    |
| 58       |  | 40.2   | 50.0 | 2.44                     |    |
| 59       | 81.6                                       | 39.8   | 49.4 | 2.41                     |    |
| 60       |  | 39.7   | 49.5 | 2.47                     |    |
| 61       |  | 20.1   | 24.8 | 5.38                     |    |
| 62       | 90.1                                       | 20.5   | 27.4 | 5.57                     |    |
| 63       |  | 21.2   | 28.4 | 5.49                     |    |
| 64       |  | 58.3   | 44.4 | 2.11                     |    |
| 65       | 90.6                                       | 59.0   | 47.4 | 2.15                     |    |
| 66       |  | 58.7   | 47.0 | 2.14                     |    |

表-3

| 試料<br>No | 下地のア<br>ルミナ同<br>量、% | 抵抗値(Ω) |      | 温度係数<br>α <sub>25℃</sub> | 備考 |
|----------|---------------------|--------|------|--------------------------|----|
|          |                     | 0      | 100  |                          |    |
| 67       |                     | 18.9   | 27.3 | 4.44                     |    |
| 68       | 99                  | 18.3   | 24.5 | 4.48                     |    |
| 69       |                     | 18.6   | 24.9 | 4.46                     |    |
| 70       |                     | 19.4   | 28.1 | 4.58                     |    |
| 71       | 97                  | 19.1   | 27.5 | 4.40                     |    |
| 72       |                     | 19.3   | 27.8 | 4.48                     |    |
| 73       |                     | 20.7   | 29.5 | 4.25                     |    |
| 74       | 94                  | 20.5   | 29.4 | 4.54                     |    |
| 75       |                     | 20.1   | 28.8 | 4.55                     |    |
| 76       |                     | 22.8   | 31.8 | 5.95                     |    |
| 77       | 92                  | 23.4   | 32.9 | 5.94                     |    |
| 78       |                     | 23.4   | 33.0 | 5.96                     |    |
| 79       |                     | 30.0   | 39.4 | 5.20                     |    |
| 80       | 85                  | 30.3   | 40.1 | 5.25                     |    |
| 81       |                     | 30.3   | 40.3 | 5.30                     |    |
| 82       |                     | 29.4   | 38.5 | 5.09                     |    |
| 83       | 82                  | 33.7   | 43.0 | 2.76                     |    |
| 84       |                     | 34.5   | 45.4 | 2.88                     |    |

83

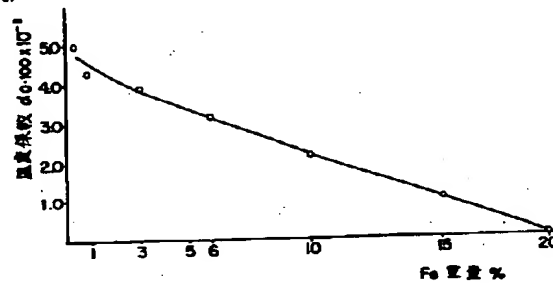
84

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例におけるメタライズペースト中の鉄含有量と温度係数との関係を示すグラフを示す。

代理人 弁護士 加藤 誠

第1図



89